

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

8 20305 ①

EUROPEAN PATENT OFFICE

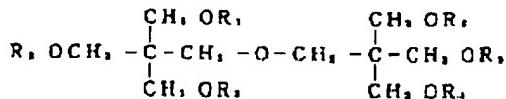
Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04366112  
PUBLICATION DATE : 18-12-92

APPLICATION DATE : 11-06-91  
APPLICATION NUMBER : 03167814

APPLICANT : KANEBO LTD;

INVENTOR : NAKANISHI TOMOKI;



INT.CL. : C08F 20/20 A61K 6/083 A61K 6/083  
C08F 2/48 C08F 20/28

TITLE : COMPOSITION POLYMERIZABLE AND  
CURABLE BY VISIBLE RAY

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a composition which polymerizes and cures by visible rays to give a cured film having a smooth and glossy surface and is useful, for example, as a surface smoothness-and gloss-imparting agent for artificial teeth, by blending a specific monomer with a specific solvent and a specific catalyst.

CONSTITUTION: The title composition comprises a polyfunctional monomeric acrylate, preferably a dipentaerythritol acrylate monomer represented by the formula (wherein R<sub>1</sub> to R<sub>6</sub> each is H or (meth)acryloyl, provided that at least four of R<sub>1</sub> to R<sub>6</sub> are (meth)acryloyl), a volatile solvent for the monomer (e.g. methyl methacrylate), and an α-aminoacetophenone photopolymerization catalyst (e.g. 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)butanone).

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-366112

(43)公開日 平成4年(1992)12月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F 1	技術表示箇所
C 08 F 20/20	MMV	7242-4J		
A 61 K 6/083	500	7019-4C		
	530	7019-4C		
C 08 F 2/48	M1J	7442-4J		
20/28	MM1	7242-4J		

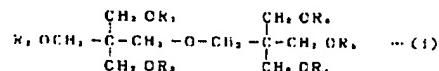
審査請求 未請求 請求項の数 2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平3-167514	(71)出願人 鎌紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22)出願日 平成3年(1991)6月11日	(72)発明者 牧田 輝夫 兵庫県川西市清和台西4丁目3番83号 (72)発明者 中西 知己 大阪市都島区友渕町2丁目12番21-305号

(51)【発明の名称】 可視光重合硬化性組成物

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 下記式(I)の多官能アクリレート系単量体(A)、該単量体(A)の揮発性溶剤(B)と、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)とを含有することを特徴とする可視光重合硬化性組成物。



(ただし、式中R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は水素、アクリル基又はメタクリル基を表わすが、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>中少なく共4個はアクリル又はメタクリル基である。)

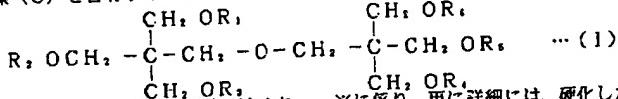
【効果】 400～500 μmの波長域の可視光照射により無色でべたつきのない表面滑沢な硬化膜を形成することから歯牙充填材及び義歯、義歯床レジン等の歯科用プラスチック材料の表面に塗布し、可視光照射を行い重合させることで歯科用プラスチック材料の表面コーティング材として使用できる。

(2)

1

2

【特許請求の範囲】  
 【請求項1】 多官能アクリレート系単量体(A)、該単量体(A)の押発性溶剤(B)と、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)を含有することを特徴とする\*



(ただし、式中  $R_1 \sim R_3$  は水素、アクリル基又はメタクリル基を表わすが、 $R_1 \sim R_3$  中少なく共4個はアクリル又はメタクリル基である。) で示されるジベンタエリストールアクリレート系単量体である特許請求の範囲請求項1に記載の可視光重合硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は可視光重合硬化性組成物※

2,2ビス(4- $\epsilon$ -3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル】プロパン

トリエチレンギコールジメタクリレート、ネオペンチルジメタクリレート等のアクリレート系モノマーと増感剤とを含有する種々の組成物が提案されており、歯科材料用等多岐に亘る分野で使用されている。

【0003】 ところで、アクリレート系の光重合硬化性組成物に光を照射するとラジカル重合連鎖反応が開始されるが、空気中の酸素が重合阻外因子として作用するため、硬化した組成物の表面は滑沢性に欠け、そのため、硬化した組成物の表面は滑沢性に欠けたまま、硬化した組成物の表面に未反応の組成物が残存する。そのため、硬化した組成物の表面は滑沢性に欠けたまゝにはだしい場合には、いつ迄もべとづくといった問題があった。

【0004】 そしてこの傾向は、紫外線よりも可視光線による光重合の場合、特に著しいものであった。例えばかかるアクリレート系可視光重合硬化性組成物をマトリックス樹脂として使用した製品として可視光重合硬化性の歯牙複合充填材がある。

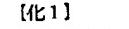
【0005】 可視光重合硬化性の歯牙複合充填材にあっては、治療上充填材を被患部に施与した後、可視光を照射し約30秒程度で重合硬化させる必要がある。この様に光源及び硬化時間の制約を受けるため、滑沢な硬化表面を形成することは一層困難となる。したがって、従来表面が滑沢な複合樹脂表面を形成させるため表面に残存した未反応マトリックス樹脂モノマーの除去、並びに入念な研磨作業を施していた。

【0006】 同様にこのようなアクリレート系の可視光重合硬化性樹脂をマトリックス樹脂とする組成物は硬化表面に未反応樹脂モノマーを残存するため薄膜状樹脂層を必要とする歯科用の表面滑沢硬化剤、虫歯予防用シーラント、オペーク材及び歯のマニキュア等には不向きである。また、発明者らは同目的の可視光重合硬化組成物つた。また、発明者らは同目的の可視光重合硬化組成物を先に見出している(特開昭63-183904号公報)

\*る可視光重合硬化性組成物。

【請求項2】 多官能アクリレート系単量体(A)が下記式(1)

【化1】



10 メル欠損部、変色部の補修剤、歯牙のマニキュア、オペー

ーカーとして好適な可視光重合硬化性組成物に関する。  
 【0002】  
 【従来の技術】 従来、アクリレート系の光重合硬化性組成物として、

【化2】

2,2ビス(4- $\epsilon$ -3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニ

及び特開昭63-183905号公報)が、この中では可視光重合触媒としてカンファーキノン、ベンジル及びフルオレノンを例示しており、これらの可視光重合触媒はいずれも黄色味を帯びているため、その可視光重合組成物も黄色味が強く、また可視光照射により得られた硬化膜の色もまた黄色味が残存するという問題点があつた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、既存のアクリレート系の可視光重合硬化性組成物が有する上述の問題点に鑑み銳意研究を続けた結果本発明を完成したものであつて、その目的とするところは薄く塗布した面が可視光線の照射により迅速に硬化し、滑沢な硬化表面を形成する可視光重合硬化性樹脂組成物を提供するにある。他の目的は、可視光線照射前後を通じて殆んど無色に近い可視光重合硬化性組成物を提供する事にある。さらに他の目的は400~500μmの可視光の照射により硬化し、人体に無害且つべとつきのない強固な硬化表面を形成し、歯の表面滑沢硬化材、オペーク材、マニキュア等の歯科材料に好適な可視光重合硬化性組成物を提供するにある。本発明の更に他の目的並びに効果は以下の説明から明らかにされよう。

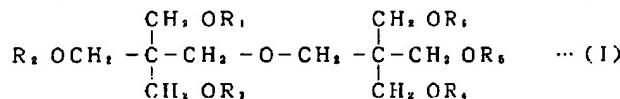
【0008】

【課題を解決するための手段】 上述の目的は、多官能アクリレート系単量体(A)、該単量体(A)の押発性溶剤(B)と、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)を含有することを特徴とする可視光重合硬化性組成物により達成される。

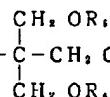
【0009】 多官能アクリレート系単量体(A)としては、下記式(1)

【化3】

3

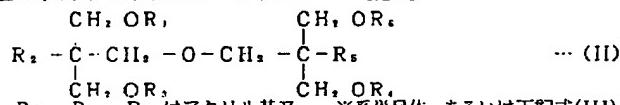


4

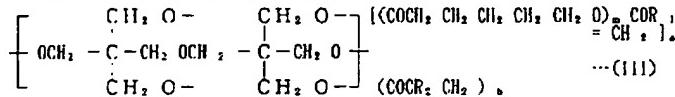


(ただし、式中R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>は水素、アクリル基又はメタクリル基を表わすが、R<sub>1</sub>～R<sub>3</sub>中少なく共4個はアクリル又はメタクリル基である。)で示されるジベンタエ\*

\*リスリトールアクリレート系単量体が特に好ましいが、その他下記式(II) [化4]



(ただし、式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアクリル基又はメタクリル基を、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はアルキル基を表わす。)で示されるテトラメチロールメタンアクリレート※



(ただし、m=1～3までの整数、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はH又はCH<sub>3</sub>、a、bは整数でかつa+b=6)で示されるカプロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート系単量体あるいは多官能ウレタン系アクリル単量体等が好ましい。

【0010】多官能アクリレート系単量体(A)の押発性溶剤(B)としては、沸点100℃以下の溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、アセトン等のケトン、酢酸エチル等のエステル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート等のアクリレートが好ましいものとして挙げられる。上記押発性溶剤(B)のうちアクリレートは可視光の照射により多官能アクリレート系単量体(A)と反応する。

【0011】そして押発性溶剤としてこれらアクリレートを適用すると、非反応性の押発性溶剤を適用した場合に比し、強度の優れた硬化組成物が得られる。更に、口腔環境下での反応速度、硬化物の物性等の面で歯科材料として好適なものである。また、本発明に適用されるα-アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)としては、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オノンが特に好ましいが2-ペンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン等も適している。これら重合触媒は通常還元剤と併用する。

【0012】その添加量としては、5～15重量%が適しているが、5%未満だと反応速度や表面硬化性等の点で不足し、15重量%を越える場合には硬化膜が黄色味を帯びるようになり、またモノマー中に占める触媒量が多くなるため硬化膜強度も弱くなる。反応速度、表面硬化性、硬化膜の色調あるいは硬化膜の強度等の総合面から判断して特に好ましい添加量は6～10重量%である。

【0013】次に還元剤としては、例えば、トリエタノ

ールアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノP-安息香酸エチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン、Nジメチルバラトライジン、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、アリルチオ尿素、S-ベンジルイソチウロニウム-P-トルエンスルフィネート、2-n-ブトキシエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート及びP-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等が挙げられるがこれらのうち、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、N-メチルジエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン等が好適である。

【0014】これらの可視光重合触媒及び還元剤は通常使用されている範囲添加すればよい。本発明に係る可視光重合硬化性組成物は多官能アクリレート系単量体(A)、押発性溶剤(B)、α-アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)及び還元剤により構成されるものであるが、上記基本組成に可視光重合が可能なアクリレートを添加配合すると硬化物の物理的、化学的性質が変化する。そして前記基本組成への該アクリレートの配合は用途によっては極めて有効である。

【0015】かかる可視光重合可能なアクリレートの一例を示すとカプロラクトン変性トリス(アクロキシエチル)イソシアネート、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレート、トリアリルシアヌレート、ベンタエリスリトールテトラメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレ

5

ト、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ジオールメタクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート。

【0016】ネオベンチルグリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリシクロデカンジアクリレート、グリセローリジメタクリレート、グリセリールアクリレート/メタクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアネート、ジアクリル化イソシアネート、カプロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート及びジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0017】これらアクリレートを前記基本組成に配合すると、口腔環境下での反応速度、硬化物の物性、毒性等の面で好適な歯科材料となる。該アクリレートの基本組成への配合量は30重量%以下、好ましくは1~10重量%とするのがよい。また前記基本組成に無機或い是有機のフィラーを添加すると重合に要する可視光照射時間がいちじるしく短縮され、硬化物の強度が向上すると共に不透明感を発現し得る。

【0018】更にまた、顔料等の着色物を添加配合すると、着色した硬化物が得られ、着色物を含有する組成物はエナメル欠損等による歯牙の変色部の治療、歯のマニキュア、オペーカーとして使用することができる。基本組成に配合可能な無機或い是有機フィラーとして例えシリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、空化ケイ素、炭酸カルシウム、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート等がある。

【0019】これら組成成分を用いて組成物を調製するには、特別な手段、方法を特に必要とせず、例えば完全密閉型の茶褐色瓶の中で、多官能アクリレート系単量体(A)を揮発性溶剤(B)に攪拌しながら溶解し、更に $\alpha$ -アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)を溶解し、可視光及び還元剤重合硬化性組成物の基本組成物を

6

調製する。そして必要に応じてかかる基本組成物に可視光重合が可能なアクリレート、フィラー、顔料等を攪拌しながら配合すればよい。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明の可視光重合硬化性組成物は、可視光線の照射により、酸素の存在下でも迅速に硬化し滑沢な硬化表面を形成するものである。本発明の可視光重合硬化性組成物は上記の通り優れた特性を有するため、歯科材料等種々の用途に適用すると卓越した効果を発現するものである。

【0021】即ち本発明に係る多官能アクリレート系単量体(A)、揮発性溶剤(B)、 $\alpha$ -アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)及び還元剤等を組合わせることにより、400~500 μmの波長域の可視光照射により無色でべたつきのない表面滑沢な硬化膜を形成することから歯牙充填材及び義歯、義歯床レジン等の歯科用プラスチック材料の表面に塗布し、可視光照射を行い重合させることで歯科用プラスチック材料の表面コーティング材として使用できる。また本発明組成物はフィラー及び顔料等の配合によりエナメル欠損などによる着色歯の審美的修復材、歯牙のマニキュア及びオペーカーとしても使用できる。以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 【0022】

【実施例1】下記表1に示す組成成分を完全な密閉型の茶褐色瓶の中でよく攪拌しながら配合し、可視光重合硬化性組成物を調製した。該組成物を直径1cm厚さ2mmの円盤状に作成した光重合用コンポジットレジン(鐘紡(株)製商品名ベルフィールマークII)の硬化物の表面を湿式により粒度600番の研磨紙で研磨した上に小筆を用いて薄く2度塗りした後、歯科用可視光照射器((株)ヨシダ製商品名ライトエース(LIGHTACE))内に入れ、1分間光照射を行った。

【0024】光照射後、硬化組成物を24時間室内に放置し、表面をエチルアルコールに浸した布で軽く拭い観察により下記表に示す評価基準で評価した。また硬化膜の表面硬化性については可視光重合硬化性組成物の可視光照射前後の色調についても観察した。

表面硬化性基準	評価
硬化組成物表面に液状の未反応モノマーが残つており布に付着してくる。	×
硬化組成物表面に液状の未反応モノマーは残つてないが表面が曇るあるいは傷がつく。 (表面全体の5分の1以上)	△
硬化組成物表面に液状の未反応モノマーは残つてないが表面が曇るあるいは傷がつく。 (表面全体の5分の1以内)	○
硬化組成物表面に液状の未反応モノマーはなく表面に曇りや傷がない。	◎

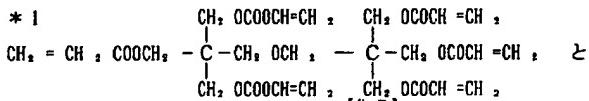
[0025]

【表1】

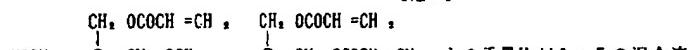
実験番号	多官能アクリレート系单量体(A)		揮発性溶剤(B)		α-アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)		還元剤		表面活性性	色調
	名称	配合量 (重量部)	名称	配合量 (重量部)	名称	配合量 (重量部)	名称	配合量 (重量部)		
1	ジベンタエリスリトールアクリレート <sup>①</sup>	6.2	メチルメタクリレート	3.0	2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン	6.5	トリエタノールアミン	1.5	◎	無無色
2	"	6.1	"	3.0	2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)ブロバン-1-オノン	7.5	"	1.5	◎	" "
3	カブロラクトン変性ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート <sup>②</sup>	6.1	ニチルメタクリレート	3.0	"	7.8	N-メチルジエタノールアミン	1.2	◎	" "
4	"	6.2	アセトン	3.0	"	6.0	"	2.0	◎	" "

[0026]

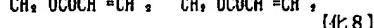
【化6】



[0027]

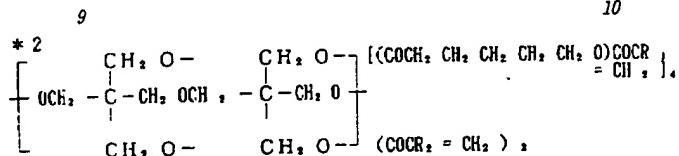


[0028]



(6)

特開平4-366112



結果を表1に示した。

【0029】

【比較例1】多官能アクリレート系单量体(A)に代替して2,2-ビス(P-2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパンを使用する以外は実施例1表1実験番号1~4と同様に可視光重合硬化性組成物を調製し、実施例1と同様にして表面滑沢性を評価したが、各々1分間光照射後でも硬化組成物表面に液状の未反応モノマーが残存し、布に付着してきた。

【0030】

【比較例2】 $\alpha$ -アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)に代替して、1重量部のカンファーキノンを使用する以外は、実施例1表1実験番号1~4と同様にして可視光重合性組成物を調製し、実施例1と同様にして可視光硬化性組成物の可視光照射前後の色調を観察したが、各々可視光照射前の黄色味が強く、可視光照射後も硬化膜はやや黄色味を帯びていた。

【0031】

【実施例2】表1に示す組成に代替して表2、表3に示す組成を使用する以外は実施例1と同様にして可視光重合硬化性組成物を調製し、実施例1と同様にして表面滑\*

\*沢性を評価した。結果を表3に示す。

【0032】

【比較例3】実施例2表2、表3実験番号1~5の多官能アクリレート系单量体(A)に代替して2,2-ビス(P-2'-ヒドロキシ-3'-メタクリロキシプロポキシフェニル)プロパンを使用する以外は実施例2表2、表3実験番号1~5と同様にして可視光重合性組成物を調製し、実施例1と同様にして表面滑沢性を評価したが20分光照射後でも硬化組成物表面に液状の未反応モノマーが残存し、布に付着してきた。

【0033】

【比較例4】 $\alpha$ -アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)に代替して、1重量部のカンファーキノンを使用する以外は、実施例2表2、表3実験番号1~5と同様にして可視光重合性組成物を調製し、実施例2と同様にして可視光硬化性組成物の可視光照射前後の色調を観察したが、各々可視光照射前は黄色味が強く、可視光照射後も硬化膜はやや黄色味を帯びていた。

【0034】

【表2】

実験番号	多官能アクリレート系单量体(A)		(A)以外のアクリレートモノマー		揮発性溶剤(B)		フィラー	
	名称	配合量(重量部)	名称	配合量(重量部)	名称	配合量(重量部)	名称	配合量(重量部)
1	ジペンタエリスリトールアクリレート	5.6	トリエチレンジコールジメタクリレート	6	メチルメタクリレート	3.0	—	—
2	テトラメチロールメタンメタクリレート	5.7	トリメチロールプロパントリメタクリレート	5	メチルメタクリレート	3.0	—	—
3	ジペンタエリスリトールアクリレート	6.8	—	—	”	2.2	ポリメチルメタクリレート粉末	8
4	”	5.0	ジエチレンジコールジメタクリレート	7	”	2.5	超微粒シリカ	1.0
5	”	6.2	—	—	エタノール	2.0	二酸化チタン微粉末	1.0

【0035】

【表3】

(7)

特開平4-366112

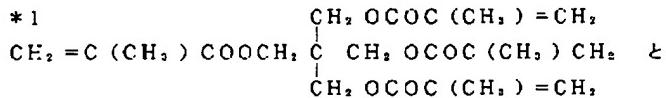
11

12

実験番号	α-アミノアセトフェノン系光重合触媒(C)		還元剤		表面硬化性	色 調	
	名 称	配合量 (重量部)	名 称	配合量 (重量部)		照射前	照射後
1	2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)ブロバン-1-オン	6. 0	N-メチルジエタノールアミン	2. 0	◎	無色	無色
2	2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-チルホリノフニノール)-ブタノン	6. 5	N,N-ジメチルエタノールアミン	1. 5	◎	無色	無色
3	"	6. 0	"	1. 0	◎	無色	無色
4	2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)ブロバン-1-オン	6. 2	トリエタノールアミン	1. 8	◎	無色	無色
5	2,4-ジクロロチオキサントン	6. 4	"	1. 6	◎	無色	無色

【0036】

【化9】



【0037】

【化10】

